

PHOSPHORIC ACID TRIESTER-MODIFIED ORGANO(POLY)SILOXANE, ITS PRODUCTION, AND COSMETIC AND PREPARATION FOR EXTERNAL USE CONTAINING THE SAME

Publication number: JP9048855

Publication date: 1997-02-18

Inventor: IHARA TAKESHI; YANO SHINJI; KITA KATSUMI

Applicant: KAO CORP

Classification:

- international: A61K8/72; A61K8/89; A61Q1/00; A61Q1/04;
A61Q1/06; A61Q1/12; C07F7/18; C07F9/09;
C08G77/28; C08G77/30; C08L83/04; C08L83/08;
A61K8/72; A61Q1/00; A61Q1/02; A61Q1/12;
C07F7/00; C07F9/00; C08G77/00; C08L83/00; (IPC1-
7): C08G77/30; A61K7/00; C07F7/18; C07F9/09;
C08L83/08

- european:

Application number: JP19950200758 19950807

Priority number(s): JP19950200758 19950807

Report a data error here

Abstract of JP9048855

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject compound having high safety and excellent emulsifying properties, water retentivity and miscibility, etc., and useful as a cosmetic component by being modified with a specific trialkyl phosphate. **SOLUTION:** At least one silicon atom of an organo (poly)siloxane is modified with a phosphoric acid triester of formula I [R<1> is a 2-20C linear or branch alkylene; R<2> is a (hydroxyl) 1-20C linear or branch alkylene; R<3> and R<4> are each a 1-22C linear or branch alkyl; (p) is 0-20; (a), (b) and (c) are each a number of a group in the parentheses bonded to the P atom and (a+b+c)=3, (a) is 1 or 2, (b) and (c) are each 0 or 1; when (p)=0, R<2> is a (hydroxyl) 9-20C linear or branch alkylene]. Especially preferable compound is a compound of formula II (R<5> -R<9> are each an alkyl, an alkoxy or phenyl; at least one of X, (q) numbers of Y, and Z is a phosphoric acid triester of the formula I and the remainder is an alkyl, an alkoxy or phenyl; (q) is 0-1,000).

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-48855

(43) 公開日 平成9年(1997)2月18日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 77/30	NU J		C 0 8 G 77/30	NU J
A 6 1 K 7/00			A 6 1 K 7/00	J
C 0 7 F 7/18			C 0 7 F 7/18	X
		9450-4H		K
			9/09	
C 0 8 L 83/08	L R R		C 0 8 L 83/08	L R R
審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 15 頁)				

(21) 出願番号 特願平7-200758

(22) 出願日 平成7年(1995)8月7日

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 井原 毅

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内

(72) 発明者 矢野 真司

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内

(72) 発明者 喜多 克己

和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内

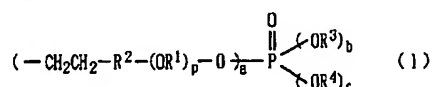
(74) 代理人 弁理士 有賀 三幸 (外3名)

(54) 【発明の名称】 リン酸トリエステル変性オルガノ (ポリ) シロキサン、その製造法、並びにそれを含有する化粧料及び外用剤

(57) 【要約】

【解決手段】 オルガノ (ポリ) シロキサンの少なくとも1つのケイ素原子がリン酸トリエステル基 (1) で修飾されているリン酸トリエステル変性オルガノ (ポリ) シロキサン、その製造法、並びに当該化合物を含有する化粧料及び外用剤。

【化1】



〔R¹ はC2～20のアルキレン基を、R² はOHが置換していてもよいC1～20のアルキレン基を、R³ 及びR⁴ はC1～22のアルキル基を、pは0～20を示す。a、b及びcはp原子に結合したカッコ内の基の数を示し、a+b+c=3、aは1又は2、b及びcは0又は1である。p=0のときはR² のC数は8～20である。〕

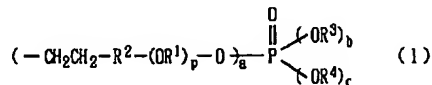
【効果】 本発明のリン酸トリエステル変性オルガノ (ポリ) シロキサンは、安全性が高く、相溶性、乳化性、保水性等に優れ、化粧料及び外用剤の成分として有

用である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 オルガノ（ポリ）シロキサン少なくとも1つのケイ素原子が、下記一般式（1）

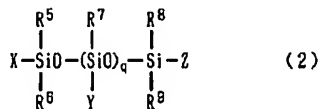
【化1】



〔式中、 R^1 は炭素数2～20の直鎖又は分岐のアルキレン基を示し、 R^2 はヒドロキシル基が置換していてもよい炭素数1～20の直鎖又は分岐のアルキレン基を示し、 R^3 及び R^4 は同一又は異なって、それぞれ炭素数1～22の直鎖又は分岐のアルキル基を示し、 p は0～20の数を示し、 a 、 b 及び c はそれぞれリン原子に結合したカッコ内の基の数を示し、 $a+b+c=3$ 、 a は1又は2、 b 及び c は0又は1である。但し、 $p=0$ のときは、 R^2 の炭素数は9～20である。〕で表されるリン酸トリエステル基で修飾されていることを特徴とするリン酸トリエステル変性オルガノ（ポリ）シロキサン。

【請求項2】 下記一般式（2）

【化2】

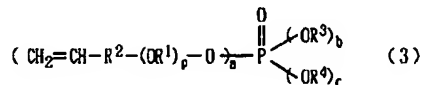


〔式中、 $R^5 \sim R^9$ は同一又は異なって、それぞれアルキル基、アルコキシル基又はフェニル基を示し、 X 、 q 個の Y 及び Z は少なくとも1個が一般式（1）で表されるリン酸トリエステル基で、残基はアルキル基、アルコキシル基又はフェニル基を示し、 q は0～1000の数を示す。〕で表される請求項1記載のリン酸トリエステル変性オルガノ（ポリ）シロキサン。

【請求項3】 一般式（2）において、 $R^5 \sim R^9$ 並びに X 、 Y 及び Z のうち一般式（1）で表されるリン酸トリエステル基以外の基がメチル基である請求項2記載のリン酸トリエステル変性オルガノ（ポリ）シロキサン。

【請求項4】 ケイ素原子に結合する水素原子を少なくとも1個有するオルガノ（ポリ）シロキサンに、下記一般式（3）

【化3】



〔式中、 R^1 は炭素数2～20の直鎖又は分岐のアルキレン基を示し、 R^2 はヒドロキシル基が置換していてもよい炭素数1～20の直鎖又は分岐のアルキレン基を示し、 R^3 及び R^4 は同一又は異なって、それぞれ炭素数1～22の直鎖又は分岐のアルキル基を示し、 p は0～20の数を示し、 a 、 b 及び c はそれぞれリン原子に結合したカッコ内の基の数を示し、 $a+b+c=3$ 、 a は

1又は2、 b 及び c は0又は1である。但し、 $p=0$ のときは、 R^2 の炭素数は8～20である。〕で表されるリン酸トリエステルを反応せしめることを特徴とする請求項1記載のリン酸トリエステル変性オルガノ（ポリ）シロキサンの製造法。

【請求項5】 請求項1～3のいずれかに記載のリン酸トリエステル変性オルガノ（ポリ）シロキサンを含有する化粧料又は外用剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は化粧品素材、化粧料素材等として有用なリン酸トリエステル変性オルガノ（ポリ）シロキサン、その製造法並びに当該化合物を含有し、皮膚親和性及び使用感に優れ、かつ皮膚に低刺激な化粧料及び外用剤に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】シリコーンは、主鎖の結合エネルギーが高く耐熱性、耐酸性、耐候性等に優れることや、表面張力が低く離形性、潤滑性、撥水性等を有することが知られている。更に分子間力が小さいため主鎖が柔軟でありガス透過性が高く、また生理的に不活性なため低毒性、低刺激性といった特徴をも有する。このようなことから従来、シリコーンは電気、電子、自動車、機械、医療、化粧品、繊維、紙、パルプ、建材などの広い分野で使用されている。

【0003】特に、化粧品、化粧料の分野においては、ベタツキ感がなく安全性も高いジメチルポリシロキサンや環状シリコーンについて、頭髮の仕上げ剤や化粧品の油分としての適用が研究されている。このような用途に対応させるため、オルガノ（ポリ）シロキサンには、相溶性、耐薬品性、水への溶解性、潤滑性などのより一層の向上が要求されている。

【0004】このような要求を満足するべく、さまざまな官能基を導入した変性オルガノポリシロキサン、例えば、アミノ変性、エポキシ変性、カルボン酸変性、メルカプト変性、アルコール変性、ポリエーテル変性、フルオルアルキル変性、アルキル変性、エステル変性及びアルコキシ変性オルガノポリシロキサンが研究、開発されている。

【0005】しかしながら、化粧品の配合成分として十分に満足し得る変性オルガノポリシロキサンは未だ得られていない。例えば、ポリエーテル変性オルガノポリシロキサンは、ポリエーテル結合を有する非イオン界面活性剤の特徴である曇点現象があるため、乳化系における温度安定性が悪く、実用には不向きであるという問題がある。

【0006】一方、低級トリアルキルリン酸エステルは、常温で液状の、化学的に安定で曇点が低く極性のある油であり、溶解性、相溶性、混和性、顔料等の分散性に優れ、可塑剤、安定化剤等の添加剤や潤滑剤、分散剤

として既に広く利用されている。トリアルキリン酸エステルで変性されたオルガノポリシロキサンとしては、特開昭54-48718号公報、特開昭63-99262号公報及び特開昭60-248732号公報に記載されたものが知られている。

【0007】しかしながら、これらはシロキサン部位とリン酸エステル部位との間の構造がアルキレン基のみで構成されているため保水力が弱く、しかもこのアルキレン基が短鎖であるため界面活性能力が弱く、香粧品の配合成分としては満足できるものではなかった。

【0008】従って、安全性が高く、相溶性、乳化性、保水性等に優れ、香粧品成分として好適な変性オルガノ(ポリ)シロキサンの開発が望まれていた。

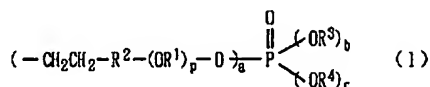
【0009】

【課題を解決するための手段】かかる実情において、本発明者らは前記課題を解決すべく鋭意研究した結果、特定のトリアルキリン酸エステルで変性されたオルガノ(ポリ)シロキサンが安全性が高く、乳化性能、保水性に優れ、かつ他のイオン成分との相溶性が良好であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】すなわち本発明はオルガノ(ポリ)シロキサンの少なくとも1つのケイ素原子が、下記一般式(1)

【0011】

【化4】



【0012】〔式中、 R^1 は炭素数2～20の直鎖又は分岐のアルキレン基を示し、 R^2 はヒドロキシ基が置換していてもよい炭素数1～20の直鎖又は分岐のアルキレン基を示し、 R^3 及び R^4 は同一又は異なって、それぞれ炭素数1～22の直鎖又は分岐のアルキル基を示し、 p は0～20の数を示し、 a 、 b 及び c はそれぞれリン原子に結合したカッコ内の基の数を示し、 $a+b+c=3$ 、 a は1又は2、 b 及び c は0又は1である。但し、 $p=0$ のときは、 R^2 の炭素数は9～20である。〕

【0013】で表されるリン酸トリエステル基で修飾されていることを特徴とするリン酸トリエステル変性オルガノ(ポリ)シロキサン、その製造法並びに当該化合物を含有する化粧料及び外用剤を提供するものである。

【0014】

【発明の実施の形態】オルガノ(ポリ)シロキサンのケイ素原子を修飾するリン酸トリエステル基を表す一般式(1)において、 R^1 で示される炭素数2～20の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基としては、エチレン、プロピレン、トリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、ヘプタメチレン、オクタメチレン、ノナメチレン、デカメチレン、ウンデカメチレン、

ドデカメチレン、トリデカメチレン、テトラデカメチレン、ペンタデカメチレン、ヘキサデカメチレン基等が、好ましくは炭素数2～12のもの、例えばエチレン、プロピレン、トリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、ヘプタメチレン、オクタメチレン、ノナメチレン、デカメチレン、ウンデカメチレン、ドデカメチレン基等が挙げられ、特に、エチレン、プロピレン、テトラメチレン、ヘキサメチレン、オクタメチレン、ノナメチレン基が、更にはエチレン基が好ましい。

【0015】一般式(1)において、 p は0～20の数を示すが、0～10の数が好ましく、特に0～5の数が好ましい。

【0016】一般式(1)において、 R^2 で示されるヒドロキシ基が置換していてもよい炭素数1～20の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基としては、メチレン、エチレン、トリメチレン、プロピレン、1-メチルトリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、3-メチルテトラメチレン、1, 1-ジメチルトリメチレン、ヘキサメチレン、オクタメチレン、ノナメチレン、デカメチレン、ウンデカメチレン、2-ヒドロキシエチレン、2-ヒドロキシブチレン、2-ヒドロキシオクタメチレン基等、好ましくは炭素数1～10のもの、例えばメチレン、エチレン、プロピレン、トリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、オクタメチレン基等が挙げられる。

【0017】以上の p 個の R^1 と R^2 は、その総炭素数が5～12となる組合せが特に好ましい。

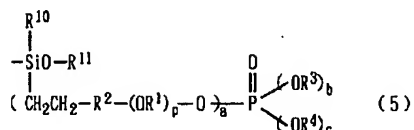
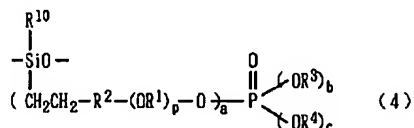
【0018】一般式(1)において、 R^3 及び R^4 で示される炭素数1～22の直鎖又は分岐鎖のアルキル基としては、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、ノナデシル、エイコシル、ネオペンチル、2-エチルヘキシル、3, 7-ジメチルオクチル、3, 7-ジメチルオクタン-3-イル、2-ヘキシルデシル、2-ヘキシルウンデシル、2-ヘキシルドデシル、3, 7, 11-トリメチルドデシル、3, 7, 11, 15-テトラメチルヘキサデシル、3, 5, 5-トリメチルヘキシル、2, 3, 4-トリメチルペンタン-3-イル、2, 3, 4, 6, 6-ペンタメチルヘプタン-3-イル、イソステアリル基等が、好ましくは炭素数2～12のもの、例えばエチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、2-エチルヘキシル、3, 7-ジメチルオクチル、3, 7-ジメチルオクタン-3-イル、3, 5, 5-トリメチルヘキシル、2, 3, 4-トリメチルペンタン-3-イル、2, 3, 4, 6, 6-ペンタメチルヘプタン-3-イル基等が挙げら

れる。

【0019】本発明のリン酸トリエステル変性オルガノ（ポリ）シロキサンとしては、下記一般式（4）で表される構造単位又は一般式（4）及び（5）で表される構造単位を有するものが好ましい。

【0020】

【化5】



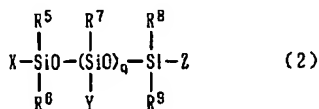
【0021】〔式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 、 p 、 a 、 b 及び c は前記と同じ意味を示し、 R^{10} 及び R^{11} は同一又は異なって、アルキル基、アルコキシル基又はフェニル基を示す。〕

一般式（4）及び（5）において、 R^{10} 及び R^{11} で表されるアルキル基としては、炭素数1～22のアルキル基が好ましく、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、 ι -ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、テトラデシル、オクタデシル、ドコシル基等が挙げられ、特にメチル基が好ましい。アルコキシル基としては、炭素数1～22のアルコキシル基が好ましく、例えばメトキシル、エトキシル、プロポキシル、ブトキシル、ペンチルオキシル、2-エチルブトキシル、2-エチルヘキシロキシル基等が挙げられ、特にメトキシル、エトキシル基が好ましい。

【0022】より好ましい本発明のリン酸トリエステル変性オルガノ（ポリ）シロキサンとしては、下記一般式（2）で表されるものが挙げられる。

【0023】

【化6】



【0024】〔式中、 $\text{R}^5 \sim \text{R}^9$ は同一又は異なって、それぞれアルキル基、アルコキシル基又はフェニル基を示し、 X 、 q 個の Y 及び Z は少なくとも1個が一般式（1）で表されるリン酸トリエステル基で、残余はアルキル基、アルコキシル基又はフェニル基を示し、 q は0～1000の数を示す。〕

【0025】一般式（2）の $\text{R}^5 \sim \text{R}^9$ 、 X 、 Y 及び Z のリン酸トリエステル基以外の基におけるアルキル基、アルコキシル基、フェニル基としては、前記一般式

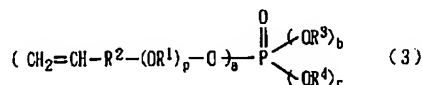
（4）及び（5）における R^{10} 及び R^{11} と同じものが挙げられ、この中でも、 $\text{R}^5 \sim \text{R}^9$ 、 X 、 Y 及び Z のリン酸トリエステル多価金属塩基以外の基の全てがメチル基であるのが特に好ましい。

【0026】また、一般式（2）において、 q は0～1000の数を示すが、0～300の数が好ましい。

【0027】本発明のリン酸トリエステル変性オルガノ（ポリ）シロキサンは、例えばケイ素原子に結合する水素原子を少なくとも1個有するオルガノ（ポリ）シロキサンに、下記一般式（3）で表される不飽和基含有リン酸トリエステルを反応せしめることにより製造することができる。

【0028】

【化7】

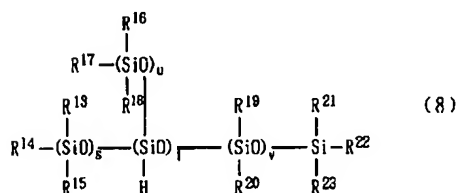
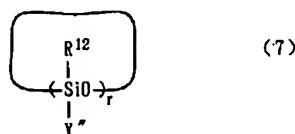
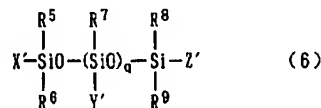


【0029】〔式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 、 p 、 a 、 b 及び c は前記と同じ意味を示す。〕

【0030】本発明の製造法において原料として用いられるオルガノ（ポリ）シロキサンとしては、次の一般式（6）～（8）

【0031】

【化8】



【0032】〔式中、 X' 、 q 個の Y' 及び Z' の少なくとも1個は水素原子を示し、残余はアルキル基、アルコキシル基又はフェニル基を示す。 $\text{R}^5 \sim \text{R}^9$ 及び q は前記と同じ意味を示す。 r 個の Y'' の少なくとも1個は水素原子を示し、残余はアルキル基、アルコキシル基又はフェニル基を示し、 $\text{R}^{13} \sim \text{R}^{23}$ は同一又は異なり、アルキル基（好ましくは炭素数1～22のアルキル基）、アルコキシル基（好ましくは炭素数1～22のアルコキシル基）又はフェニル基を示す。 r は3～100（好ましくは3～10）の数を、 s 、 t 及び u は1～1000

の数を、 v は0～1000の数を示す。)で表されるものが挙げられ、特に一般式(6)で表されるものが好ましい。

【0033】これらのオルガノ(ポリ)シロキサン具体例としては、例えば、1, 3, 5, 7, 9-ペンタメチルシクロペンタシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1, 1, 1, 3, 5, 7, 7, 7-オクタメチルテトラシロキサン、トリシロキサン(トリメチルシロキサン)シラン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチルトリシロキサン、1, 1, 1, 3, 5, 5, 5-ヘプタメチルトリシロキサン、ペンタメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3-ジフェニル-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘプタメチルトリシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7-オクタメチルテトラシロキサン等を挙げることができる。

【0034】本発明において、かかるオルガノ(ポリ)シロキサンは、公知の方法により製造したものを使用することもできるが、市販品をそのまま使用することもでき、その具体例としてはTSF484、TSF483、XF40-A2606、XF40-A1629、XF40-A5149、XF40-A2484(以上、東芝シリコン社製)等が挙げられる。

【0035】また、本発明製造法に用いられる一般式(3)で表される不飽和基含有リン酸トリエステルは、公知の方法により製造され、例えばオキシ塩化リン等のオキシハロゲン化リンに $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}^1-(\text{OR}^2)_p-$ 、 R^3 及び R^4 に対応するアルコールを直接又は塩基存在下に順次反応させることにより合成することができる。

【0036】すなわち、一般式(3)において $a=b=c=1$ で $\text{R}^3 \neq \text{R}^4$ であるリン酸トリエステルを目的とする場合は、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}^2-(\text{OR}^1)_p-\text{OH}$ 、 R^3-OH 及び R^4-OH の3種のアルコールを順次オキシハロゲン化リンに対して約1倍モルずつ添加反応させる。また $a=b=c=1$ で $\text{R}^3=\text{R}^4$ 、又は $a=2$ で $b=1$ 、 $c=0$ もしくは $b=0$ 、 $c=1$ であるリン酸トリエステルを目的とする場合は、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}^2-(\text{OR}^1)_p-\text{OH}$ 、及び R^3-OH (R^4-OH)の2種のアルコールのうち1種をオキシハロゲン化リンに対して約1倍モル(又は約2倍モル)添加反応させた後、残る1種を約2倍モル(又は約1倍モル)添加反応させる。

【0037】本反応に使用される溶媒としては、反応に対し不活性でオキシハロゲン化リンを溶解できるものであればよく、特に限定されないが、例えばテトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素などが挙げられる。これらの溶媒は単独で又は2種以上を組合せて使用することができる。溶媒の使用量は特に限定されないが、一般にはオキ

シハロゲン化リン濃度が60重量%以下、好ましくは30重量%以下となる量である。また、本反応に使用し得る塩基としては、例えばトリエチルアミン、トリブチルアミン、ピリジン等の有機第三級アミン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物などが挙げられる。これらの塩基は単独で又は2種以上を組合せて使用することができる。

【0038】本発明製造法を実施するには、ケイ素原子に結合する少なくとも1個の水素原子を有するオルガノ(ポリ)シロキサンと一般式(3)で表される不飽和基含有リン酸トリエステルとを、原料総量の1～100倍重量のトルエン、ヘキサン、クロロホルム、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン等の両原料を溶解し得る溶媒中又は無溶媒中で、20～100℃にて1～10時間反応させればよい。

【0039】なお、本反応においては、反応を促進する目的で、白金、ロジウム、ニッケル、パラジウム等の遷移金属、これらの遷移金属の化合物、これらの遷移金属の錯体などの触媒を原料総量の 10^{-4} ～ 10^{-6} 倍モル添加するのが好ましい。また、原料のオルガノ(ポリ)シロキサンと不飽和基含有リン酸トリエステル(3)の反応比は、目的化合物である変性オルガノ(ポリ)シロキサンの変性度に応じて適宜決定すればよく、特に限定されないが、例えば原料のオルガノ(ポリ)シロキサン中のSi-H結合の数を J とし、その J 個のSi-H結合のすべてを変性させる場合には、不飽和基含有リン酸トリエステル(3)を、オルガノ(ポリ)シロキサンの $J/a \sim 5J/a$ 倍モル用いればよい。

【0040】反応終了後、触媒を除去するために活性炭等を加えて濾過した後、溶媒及び揮発分を留去することにより、本発明のリン酸トリエステル変性オルガノ(ポリ)シロキサンが得られる。

【0041】リン酸トリエステル変性オルガノ(ポリ)シロキサン(1)の本発明化粧料又は外用剤への配合量は特に限定されないが、例えば乳化型の化粧料又は外用剤の場合には、全組成の0.001～90重量%、特に1～50重量%が好ましい。

【0042】本発明化粧料及び外用剤の形態は特に限定されず、油中水型又は水中油型の乳化型及び油性のいずれでもよい。また、本発明化粧料及び外用剤の種類は特に限定されず、例えばパック、ファンデーション、口紅、皮膚洗浄剤、シャンプー、リンス、整髪剤、養毛剤、育毛剤、軟膏剤等が挙げられる。かかる化粧料中及び外用剤には、リン酸トリエステル変性オルガノ(ポリ)シロキサン(1)以外に、化粧料成分及び外用剤成分として一般に使用されている油分、水、界面活性剤、保湿剤、紫外線防御剤、キレート剤、pH調整剤、防腐剤、増粘剤、色素、香料、薬効成分等の各種成分を適宜配合することができる。薬効成分としては特に限定されず、例えば鎮痛消炎剤、鎮痒剤、殺菌消毒剤、収斂剤、

皮膚軟膏剤、ホルモン剤、ビタミン類等が挙げられる。

【0043】

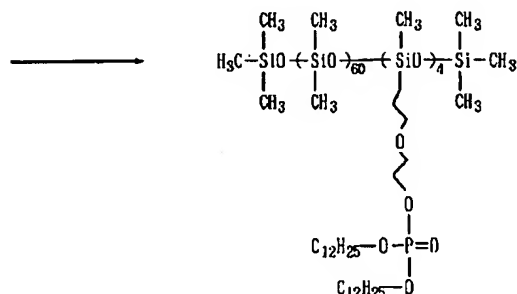
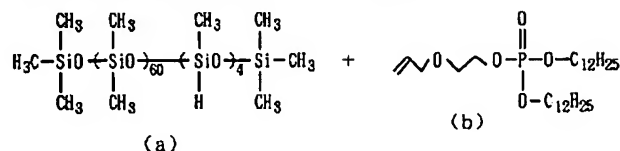
【実施例】次に実施例及び試験例を挙げて本発明を更に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるもので

はない。

【0044】実施例1

【0045】

【化9】



【0046】反応性シロキサン (a) 30g、トリアルキルリン酸エステル (b) 12.8g 及びトルエン 100ml を混合し、65℃に昇温した。塩化白金酸 (1% イソプロピルアルコール (IPA) 溶液) 100μl を添加し、65℃で12時間攪拌した。反応終了後、活性炭 1g を添加し、50℃で1時間攪拌した。活性炭を濾別し、溶媒を減圧留去し、トリアルキルリン酸エステル変性オルガノ (ポリ) シロキサン 41g (収率96%) を得た。

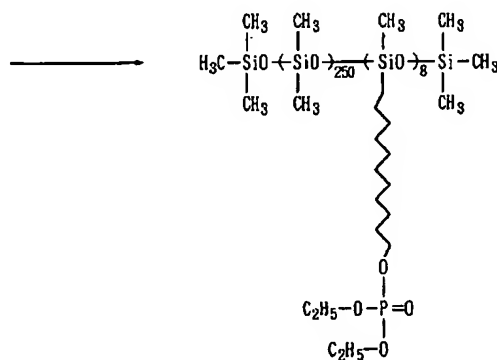
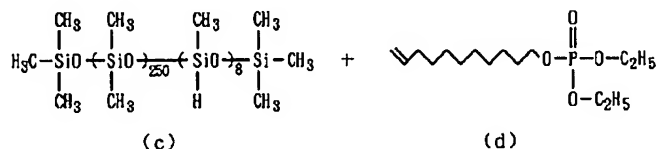
【0047】¹H-NMR (CDCl₃)

Si-CH₃: 0.05ppm, Si-CH₂: 0.36ppm, -CH₂-CH₂: 0.88ppm, -(CH₂)₉-CH₃: 1.26ppm, P-O-CH₂-CH₂-CH₂-, O-CH₂-CH₂-CH₂-Si: 1.57ppm, O-CH₂-CH₂-CH₂-Si: 3.43ppm, P-O-CH₂-CH₂-O-: 3.64ppm, P-O-CH₂-CH₂-CH₂: 4.02ppm, P-O-CH₂-CH₂-O: 4.18ppm

【0048】実施例2

【0049】

【化10】



【0050】反応性シロキサン (c) 40g、トリアルキルリン酸エステル (d) 5.1g 及びトルエン 80ml を混合し、65℃に昇温した。塩化白金酸 (1% IPA 溶液) 100μl を添加し、65℃で12時間攪拌した。反応終了後、活性炭 1g を添加し、50℃で1時間攪拌した。活性炭を濾別し、溶媒を減圧留去し、トリア

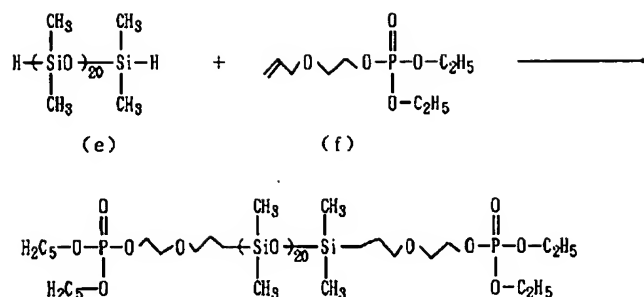
ルキルリン酸エステル変性オルガノ (ポリ) シロキサン 44g (収率98%) を得た。

【0051】¹H-NMR (CDCl₃)

Si-CH₃: 0.05ppm, Si-CH₂: 0.37ppm, P-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₈-CH₂-Si, P-O-CH₂-CH₂: 1.26ppm, P-O-CH₂-CH₂-CH₂-: 1.59ppm, P-O-CH₂-: 4.12ppm

【0052】実施例3
【0053】

【化11】



【0054】反応性シロキサン(e) 25g、トリアルキルリン酸エステル(f) 7.7g及びトルエン100mlを混合し、65℃に昇温した。塩化白金酸(1%IPA溶液)100μlを添加し、65℃で12時間攪拌した。反応終了後、活性炭1gを添加し、50℃で1時間攪拌した。活性炭を濾別し、ヘキサン100mlを添加し水洗(150ml×3)した後、有機相を分取し、溶媒を減圧留去することによりトリアルキルリン酸エステル変性オルガノ(ポリ)シロキサン32g(収率98%)を得た。

得た。

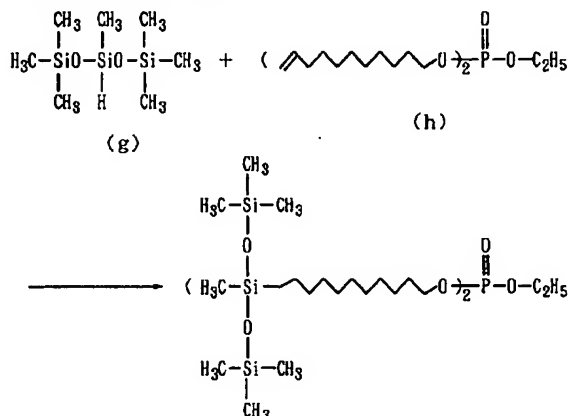
【0055】¹H-NMR(CDC1₃)

Si-CH₃: 0.04ppm, Si-CH₂: 0.51ppm, -CH₂-CH₃: 1.33ppm, O-CH₂-CH₂-CH₂-Si: 1.67ppm, O-CH₂-CH₂-CH₂-Si: 3.42ppm, P-O-CH₂-CH₂-O: 3.62ppm, P-O-CH₂: 4.07ppm

【0056】実施例4

【0057】

【化12】



【0058】反応性シロキサン(g) 20g、トリアルキルリン酸エステル(h) 25.7g及びトルエン80mlを混合し、65℃に昇温した。塩化白金酸(1%IPA溶液)100μlを添加し、65℃で12時間攪拌した。反応終了後、活性炭1gを添加し、50℃で1時間攪拌した。活性炭を濾別し、溶媒を減圧留去し、トリアルキルリン酸エステル変性オルガノ(ポリ)シロキサン40g(収率98%)を得た。

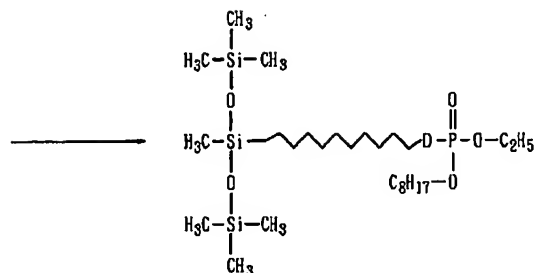
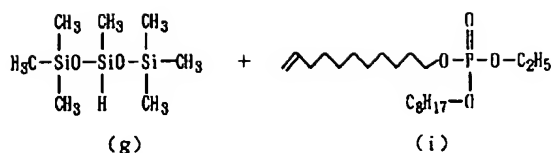
【0059】¹H-NMR(CDC1₃)

Si-(CH₃)₃: 0.05ppm, CH₃-Si-CH₂: -0.11ppm, Si-CH₂: 0.37ppm, P-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₈-CH₂-Si, CH₂-CH₂: 1.29ppm, P-O-CH₂-CH₂-CH₂: 1.62ppm, P-O-CH₂: 4.12ppm

【0060】実施例5

【0061】

【化13】



【0062】反応性シロキサン (g) 10 g、トリアルキルリン酸エステル (i) 10 g 及びトルエン 80 ml を混合し、65℃に昇温した。塩化白金酸 (1% IPA 溶液) 100 μl を添加し、65℃で12時間攪拌した。反応終了後、活性炭 1 g を添加し、50℃で1時間攪拌した。活性炭を濾別し、溶媒を減圧留去し、トリアルキルリン酸エステル変性オルガノ (ポリ) シロキサン 15.5 g (収率99%) を得た。

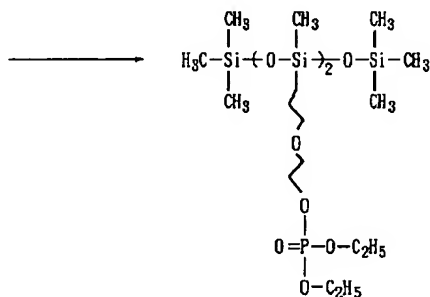
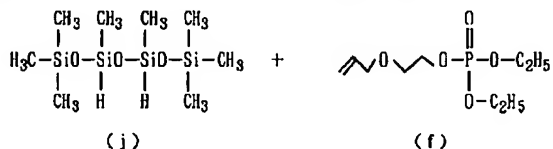
【0063】¹H-NMR (CDCl₃)

Si-CH₃: 0.03ppm, CH₃-Si-CH₂: -0.11ppm, Si-CH₂: 0.36ppm, CH₂-CH₂-CH₃: 0.87ppm, P-O-CH₂-CH₂-(CH₂)₈-CH₂-Si, CH₂-(CH₂)₅-CH₃, P-O-CH₂-CH₂: 1.29ppm, P-O-CH₂-CH₂-: 1.68ppm, P-O-CH₂-: 4.08ppm

【0064】実施例6

【0065】

【化14】



【0066】反応性シロキサン (j) 10 g、トリアルキルリン酸エステル (f) 16.9 g 及びトルエン 60 ml を混合し、65℃に昇温した。塩化白金酸 (1% IPA 溶液) 100 μl を添加し、65℃で12時間攪拌した。反応終了後、活性炭 1 g を添加し、50℃で1時間攪拌した。活性炭を濾別し、酢酸エチル 100 ml を添加し水洗 (150 ml × 3) した後、有機相を分取し、溶媒を減圧留去することによりトリアルキルリン酸エステル変性オルガノ (ポリ) シロキサン 32 g (収率98%)

を得た。

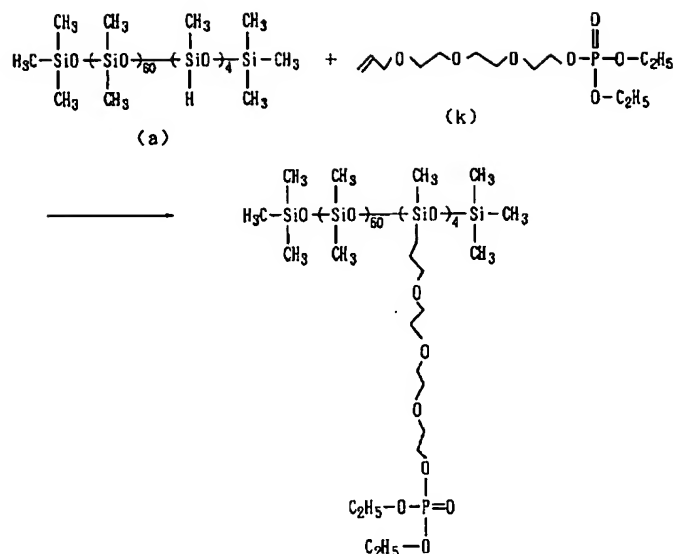
【0067】¹H-NMR (CDCl₃)

Si-CH₃: 0.04ppm, Si-CH₂: 0.46ppm, -CH₂-CH₃: 1.31ppm, O-CH₂-CH₂-CH₂-: 1.67ppm, O-CH₂-CH₂-CH₂-: 3.39ppm, P-O-CH₂-CH₂-O: 3.62ppm, P-O-CH₂-: 4.13ppm

【0068】実施例7

【0069】

【化15】



【0070】反応性シロキサン (a) 50 g、トリアルキルリン酸エステル (k) 17.0 g 及びトルエン 60 ml を混合し、65℃に昇温した。塩化白金酸 (1% IPA 溶液) 100 μl を添加し、65℃で12時間攪拌した。反応終了後、活性炭 1 g を添加し、50℃で1時間攪拌した。活性炭を濾別し、ヘキサン 100 ml を添加し水洗 (150 ml × 3) した後、有機相を分取し、溶媒を減圧留去することによりトリアルキルリン酸エステル変性オルガノ (ポリ) シロキサン 62 g (収率 98%) を

得た。

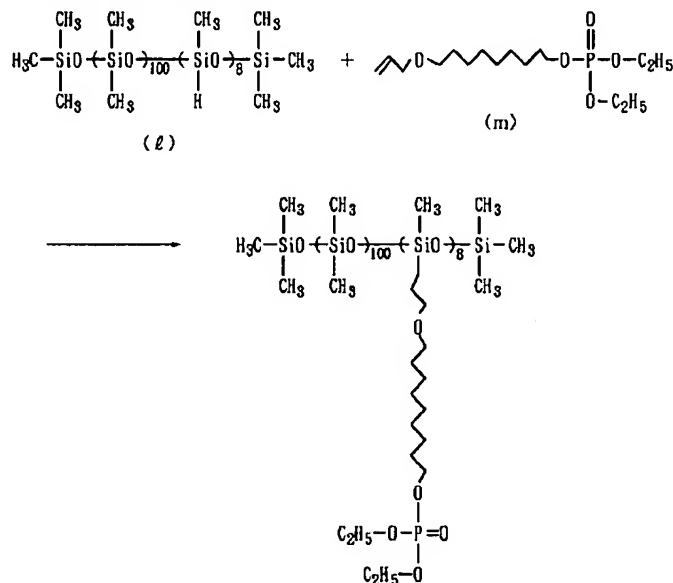
【0071】¹H-NMR (CDCl₃)

Si-CH₃: 0.04ppm, Si-CH₂: 0.40ppm, -CH₂-CH₃: 1.30ppm, O-CH₂-CH₂-CH₂-Si: 1.66ppm, O-CH₂-CH₂-CH₂-Si: 3.39ppm, P-O-CH₂-CH₂-O: 3.62ppm, P-O-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-CH₂-: 3.50ppm, P-O-CH₂: 4.11ppm

【0072】実施例 8

【0073】

【化 16】



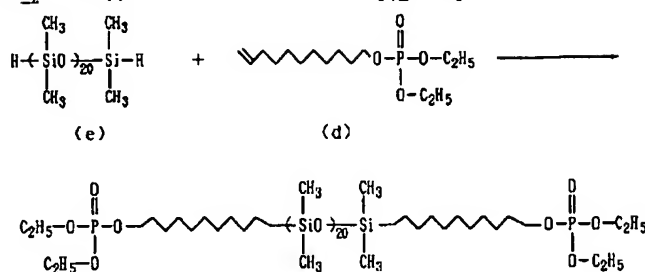
【0074】反応性シロキサン (l) 50 g、トリアルキルリン酸エステル (m) 16.7 g 及びトルエン 60 ml を混合し、65℃に昇温した。塩化白金酸 (1% IPA 溶液) 100 μl を添加し、65℃で12時間攪拌した。反応終了後、活性炭 1 g を添加し、50℃で1時間攪拌した。活性炭を濾別し、ヘキサン 100 ml を添加し

水洗 (150 ml × 3) した後、有機相を分取し、溶媒を減圧留去することによりトリアルキルリン酸エステル変性オルガノ (ポリ) シロキサン 66 g (収率 99%) を得た。

【0075】¹H-NMR (CDCl₃)

Si-CH₃: 0.04ppm, Si-CH₂: 0.40ppm, P-O-CH₂-CH₂-(CH₂)

$5-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$, $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$: 1.28ppm, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$ 【0076】実施例9
 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $\text{P}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$: 1.65ppm, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$ 【0077】
 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$: 3.40ppm, $\text{P}-\text{O}-\text{CH}_2$: 4.15ppm 【化17】



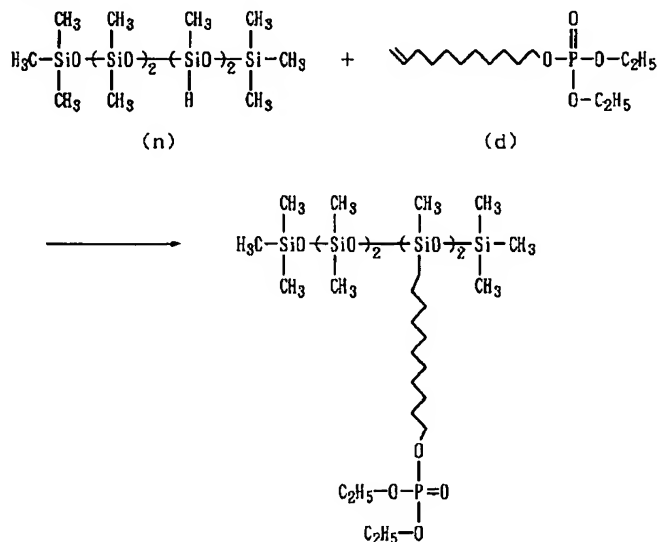
【0078】反応性シロキサン(e) 40g、トリアルキルリン酸エステル(d) 15.9g及びトルエン100mlを混合し、65℃に昇温した。塩化白金酸(1%IPA溶液)100μlを添加し、65℃で12時間攪拌した。反応終了後、活性炭1gを添加し、50℃で1時間攪拌した。活性炭を濾別し、溶媒を減圧留去し、トリアルキルリン酸エステル変性オルガノ(ポリ)シロキサン44g(収率98%)を得た。

【0079】 $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$
 $\text{Si}-\text{CH}_3$: 0.05ppm, $\text{Si}-\text{CH}_2$: 0.37ppm, $\text{P}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}_2-\text{Si}$, $\text{P}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$: 1.27ppm, $\text{P}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$: 1.60ppm, $\text{P}-\text{O}-\text{CH}_2-$: 4.12ppm

【0080】実施例10

【0081】

【化18】



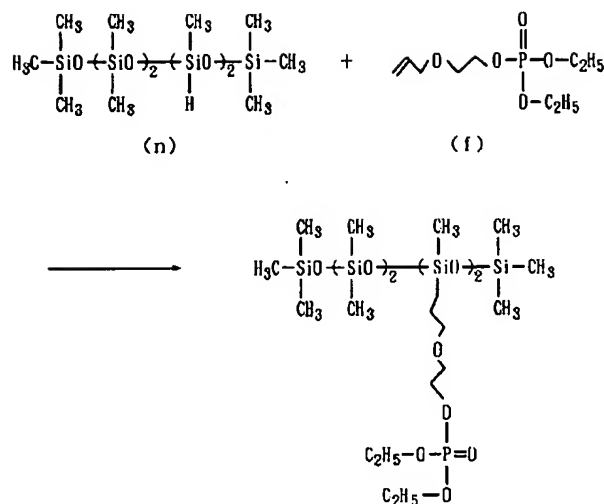
【0082】反応性シロキサン(n) 30g、トリアルキルリン酸エステル(d) 45.0g及びトルエン150mlを混合し、65℃に昇温した。塩化白金酸(1%IPA溶液)100μlを添加し、65℃で12時間攪拌した。反応終了後、活性炭1gを添加し、50℃で1時間攪拌した。活性炭を濾別し、溶媒を減圧留去し、トリアルキルリン酸エステル変性オルガノ(ポリ)シロキサン73g(収率97%)を得た。

【0083】 $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$
 $\text{Si}-\text{CH}_3$: 0.03ppm, $\text{Si}-\text{CH}_2$: 0.38ppm, $\text{P}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}_2-\text{Si}$, $\text{P}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$: 1.26ppm, $\text{P}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$: 1.58ppm, $\text{P}-\text{O}-\text{CH}_2-$: 4.11ppm

【0084】実施例11

【0085】

【化19】



【0086】反応性シロキサン(n) 43g、トリアルキルリン酸エステル(f) 55g及びトルエン160mlを混合し、65℃に昇温した。塩化白金酸(1%IPA溶液) 100μlを添加し、65℃で12時間攪拌した。反応終了後、活性炭1gを添加し、50℃で1時間攪拌した。活性炭を濾別し、酢酸エチル100mlを添加し水洗(150ml×3)した後、有機相を分取し、溶媒を減圧留去することによりトリアルキルリン酸エステル変性オルガノ(ポリ)シロキサン81g(収率98%)を得た。

【0087】¹H-NMR(CDCl₃)

Si-CH₃: 0.04ppm, Si-CH₂: 0.43ppm, -CH₂-CH₃: 1.31ppm, -O-CH₂-CH₂-CH₂-: 1.64ppm, O-CH₂-CH₂-CH₂-: 3.40ppm, P-O-CH₂-CH₂-O: 3.63ppm, P-O-CH₂: 4.14ppm

【0088】試験例1

本発明のリン酸トリエステル変性オルガノ(ポリ)シロキサンについて、保湿(水分保持)能の評価を行った。(評価方法)表1に示したそれぞれの化合物5g及びイオン交換水5gを混合・攪拌した後、遠心沈降によって分離させた。有機層を分取し、有機層中の水分量をカールフィッシャー法により測定した。なお、評価基準は水分量1%以下が×、1%超2%以下が△、2%超5%以下が○、5%超が◎とした。この結果を表1に示す。

【0089】

【表1】

	水分保持量(重量%)	
実施例1の化合物	自己乳化したため測定不能	--
実施例2の化合物	自己乳化したため測定不能	--
実施例3の化合物	4.5	○
実施例4の化合物	1.8	△
実施例6の化合物	22	◎
実施例7の化合物	自己乳化したため測定不能	-
実施例9の化合物	2.5	○
実施例10の化合物	6.5	◎
実施例11の化合物	8.4	◎

【0090】試験例2

本発明のリン酸トリエステル変性オルガノ(ポリ)シロキサンについて、化粧料油剤に対する乳化能の評価を行った。

(評価方法)表2に示したそれぞれの化合物3重量%、シリコンオイル(6cs) 60重量%及びイオン交換水27重量%をディスパーで均一に混合し、乳化能の評価を行った。なお、評価基準は、とした。この結果を表2に示す。

【0091】

【表2】

	1週間	2週間	1ヶ月
実施例1の化合物	○	○	○
実施例2の化合物	○	○	○
実施例3の化合物	○	○	○
実施例7の化合物	○	○	○
実施例8の化合物	○	○	○
実施例9の化合物	○	○	○

【0092】

実施例12 乳液

油相成分: (重量%)

実施例3の化合物	8.0
スクワラン	2.0
バチルアルコール	1.0
ソルビタントリオレート	1.0
POE(40)ソルビタンモノオレート	1.0
エチルパラベン	0.1

水相成分:

メチルパラベン	0.1
エタノール	3.0
グリセリン	2.0
香料	0.1
精製水	バランス

100.0

上記処方に従い、油相成分を混合し、加熱溶解して70℃に保った。水相成分も同様に70℃で加熱混合し、これに上記油相部を加えて乳化器にて乳化した。乳化物を

徐々に冷却して乳液を得た。

【0093】

実施例13 クリーム

油相成分: (重量%)

実施例9の化合物	20.0
ミリスチン酸オクチルドデシル	5.0
セタノール	2.0
POE(20)ソルビタンモノステアレート	1.5
ソルビタンモノステアレート	0.5
カルナウバロウ	2.0
ブチルパラベン	0.1

水相成分:

グリセリン	3.0
メチルパラベン	0.2
香料	0.1
精製水	バランス

100.0

上記処方に従い、油相成分を混合し、加熱溶解して80℃に保った。水相成分も同様に80℃で加熱混合し、これに上記油相部を加えて乳化器にて乳化した。乳化物を

徐々に冷却してクリームを得た。

【0094】

実施例14 2層式液状ファンデーション

油相成分: (重量%)

実施例11の化合物	10.0
揮発性シリコーン	15.0
POE(10)硬化ヒマシ油	0.5
ジメチルポリシロキサン・ポリオキシアルキレン共重合体	0.5

粉体成分:

シリコーン処理酸化チタン	3.0
シリコーン処理酸化セリサイト	7.5
シリコーン処理酸化鉄	1.5

水相成分:

グリセリン	5.0
エタノール	10.0

香料	0.1
精製水	バランス
	100.0

上記処方に従い、油相成分を均一に混合した後、粉体成分を十分に分散した。これに完全に均一混合した水相部を加えて乳化器で乳化し、2層式液状ファンデーションを得た。

【0095】

実施例15	乳化型ファンデーション
油相成分:	(重量%)
実施例11の化合物	5.0
実施例7の化合物	6.0
デキストリン脂肪酸エステル	2.0
モノステアリン酸グリセリン	2.0
モノラウリン酸プロピレングリコール	1.0
粉体成分:	
シリコーン処理酸化チタン	6.0
シリコーン処理酸化セリサイト	7.0
シリコーン処理酸化鉄	2.0
水相成分:	
グリセリン	5.0
ソルビトール	0.5
メチルパラベン	0.2
香料	0.1
精製水	バランス
	100.0

上記処方に従い、油相成分を混合し、加熱溶解して80℃に保った。これに粉体成分を加えて分散させた後、80℃で均一混合した水相部を加えて乳化器で乳化した。

得られた乳化物を徐々に冷却し、乳化型ファンデーションを得た。

【0096】

実施例16	口紅
基剤:	(重量%)
実施例2の化合物	30.0
ヒマシ油	20.0
バチルアルコール	25.0
ラノリン	5.0
キャンデリラロウ	6.0
カルナウバロウ	6.0
トコフェロール	0.2
プロピルパラベン	0.2
色材:	
酸化チタン	2.5
有機色素	5.0
香料	0.1
	100.0

上記処方に従い、基剤を加熱融解して均一に混合した。これに色材を加えてロールミルで練り、均一に分散させた。再融解して香料を加え、脱泡してから型に流し込み、急冷して固めた。型から取り出し容器に充填し、ス

ティックの外観を整え、炎の中を通して表面を均一にし、口紅を得た。

【0097】

実施例17	バック（ピールオフタイプ）
油相成分:	(重量%)
実施例7の化合物	3.0
ミリスチン酸イソプロピル	1.0

POE(10)硬化ヒマシ油	1.0
粉体成分:	
酸化チタン	10.0
カオリン	2.0
水相成分:	
グリセリン	5.0
ビーガム	1.0
エタノール	6.0
香料	0.2
精製水	バランス
被膜剤:	
ポリビニルアルコール	10.0
アルギン酸ナトリウム	3.0
	100.0

上記処方に従い、水相成分を混合し、加熱溶解して70℃に保った。油相成分も同様に70℃で加熱混合し、上記水相部に加えて乳化器にて乳化した。これに粉体成分

及び被膜剤を加えて混合した。乳化物を徐冷し、パックを得た。

【0098】

実施例18 2層式化粧水	
水相成分:	(重量%)
グリセリン	5.0
色素	適量
精製水	バランス
油相成分:	
エタノール	10.0
実施例6の化合物	8.0
POE(20)ステアシルエーテル	1.5
POE(20)ソルビタンモノパルミテート	0.5
エチルパラベン	0.1
香料	適量
	100.0

精製水にグリセリン及び色素を加え、室温下に溶解した。一方、エタノール化合物(d)、界面活性剤、エチルパラベン及び香料を加えて室温下に混合した。これを

上記水相部に加えて攪拌下に逡過して化粧水を得た。

【0099】

実施例19 ヘアトニック	
	(重量%)
実施例11の化合物	2.0
メントール	0.2
抗菌剤(ピロクトンオーラミン)	0.1
ニコチン酸メチル	0.1
エタノール	45.0
精製水	バランス
	100.0

上記成分を70℃で加熱溶解し、冷却してヘアトニックを得た。

【0100】

実施例20 ヘアリンス	
	(重量%)
塩化ジステアシルジメチルアンモニウム	2.0
ポリオキシエチレンセチルエーテル	2.0
2-ヘプチルウンデカノール	1.0
実施例2の化合物	3.0

グリセリン	2.0
メチルパラベン	0.1
エチルパラベン	0.1
香料	0.1
精製水	バランス
	100.0

70℃に加熱した精製水に、メチルパラベン及び香料を加え、溶解した。これに70℃で加熱混合した残りの成

分を加えて乳化した。徐冷してヘアリンスを得た。
【0101】

実施例21 薬用クリーム

	(重量%)
(1) デキサメタゾン	0.025
(2) プロピレングリコール	8.0
(3) グリセリン	5.0
(4) 流動パラフィン	1.0
(5) 実施例3の化合物	3.0
(6) 脂肪酸アルカノールアミド	1.8
(7) ソルビタンモノオレエート	1.0
(8) グリセリンモノ脂肪酸エステル	1.5
(9) 防腐剤	適量
(10) 粘土鉱物(ベントナイト)	6.0
(11) 精製水	残余

(製法) (5)に(1)、(4)、(8)及び(9)を添加し、70℃に加熱し、溶解混合し、これを組成物(A)とする。(11)の一部に(6)及び(7)を加えて溶解し、更に(2)及び(3)を添加混合し、これを組成物(B)とする。温度を70℃に保ち、組成物(B)を攪拌しながら、組成物(A)を徐々に添加し、予備乳化した後、ホモミキサーで乳化する。これをあらかじめ(11)の残部に(10)を添加分散しておいたものに攪拌しながら加え、冷却しクリームを得た。

【0102】実施例12～21で得られた各化粧品及び

外用剤は、いずれも優れた感触、皮膚・毛髪との良好な親和性を示し、安全性にも優れ、極めて安定なものであった。

【0103】

【発明の効果】本発明のリン酸トリエステル変性オルガノ(ポリ)シロキサンは、安全性が高く、相溶性、乳化性、保水性等に優れる。これを含有する本発明の化粧品及び外用剤は、皮膚親和性及び使用感に優れ、かつ皮膚に対して低刺激である。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.